

УДК 537.533

ИЗМЕНЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ АВТОЭЛЕКТРОНОВ ПРИ АДсорбЦИИ ЦЕРИЯ НА ВОЛЬФРАМЕ

В. А. Иванов, Т. С. Кирсанова, Т. А. Тумарева

Исследованы энергетические спектры автоэлектронов для пленок Се, имеющих как гладкую поверхность, так и кристаллитное строение. Обнаружены изменения в спектре плотности состояний при возрастании толщины пленки и изменении ее структуры. Особенности спектра чистой (111) W полностью исчезли при адсорбции многослойных пленок Се. Для трехмерных кристаллитов Се размером $\sim 150 \text{ \AA}$ в спектре наблюдалось появление пика, характерного для электронной структуры массивного вещества.

Исследование физических свойств тонких пленок и отдельных микрокристаллов размером $< 1000 \text{ \AA}$ представляет значительный интерес, поскольку именно в этой области размеров твердого тела ожидается формирование электронной структуры, характерной для массивных образцов. К числу методов, перспективных для данных целей, следует отнести автоэлектронную (АЭ) спектроскопию. Широко применяющимся способом анализа экспериментальных результатов в методе АЭ спектроскопии металлов является представление данных в виде фактора $R(\epsilon) = j'(\epsilon) / j'_0(\epsilon)$, где $j'(\epsilon)$ — энергетический спектр автоэлектронов (ЭСА), зарегистрированный в эксперименте (ϵ — энергия, отсчитываемая от уровня Ферми E_F), а $j'_0(\epsilon)$ — спектр, рассчитанный из теории [1] (основывающейся на модели свободных электронов) при соответствующих эксперименту значениях работы выхода и поля. Как было показано в [2], фактор $R(\epsilon)$ отражает энергетическое распределение одномерной локальной плотности электронных состояний (ПС) вблизи поверхности металла.

Целью настоящей работы было исследование формирования электронной структуры в тонких (эффективная толщина $\Theta < 10 \text{ м. с.}$) пленках Се на W-острие при переходе от гладких (т. е. однородных по толщине покрытий) к трехмерным кристаллитам Се малых размеров. Эксперименты проводились в автоэлектронном проекторе, снабженном энергоанализатором, конструкция которого и методика измерений описана в [3].

В экспериментах по прогреву пленок Се [4] было обнаружено, что трехмерные агломераты церия распадаются в интервале температур 750—900 К в зависимости от размеров и их местоположения на острие. Действительно, адсорбция покрытий Се до 10 м. с. при $T \geq 750 \text{ К}$ приводила в настоящей работе к образованию достаточно однородных по толщине пленок. Толщина слоя считалась пропорциональной времени напыления. За монослойное покрытие ($\Theta = 1 \text{ м. с.}$) принималось такое количество адсорбата, при котором работа выхода системы Се—W минимальна. Зондовые исследования гладких пленок Се были выполнены для грани (111) W, поскольку именно эта область подложки сохраняла высокую эмиссионную активность на протяжении всего процесса нарастания толщины покрытия.

Работа выхода гладких пленок определялась двумя способами. Во-первых, при использовании традиционного подхода, согласно которому гео-

Объект зондовых исследований	φ , эВ	$\beta \cdot 10^{-6}$, м ⁻¹	Способ определения
(111) W чистый	4.45	0.34	} Из наклона S_{F-N}
(111) W+Ce $\Theta=0.2$ м. с.	3.31	0.34	
(111) W+Ce $\Theta=6$ м. с.	2.59	0.34	
То же	2.71	0.35	} Метод сочетания наклонов S_{F-N} и S_{TED}
Кристаллит Се	2.75	0.95	

метрический фактор поля β при адсорбции считается неизменным, и тогда φ однозначно связана с изменением наклона S_{F-N} соответствующей характеристики Фаулера—Нордгейма

$$S_{F-N} = 6.83 \cdot 10^9 \varphi^{3/2} s(y) / \beta, \quad (1)$$

где φ выражена в эВ, а все остальные величины — в единицах СИ; $s(y)$ — эллиптическая функция Фаулера—Нордгейма в общепринятых обозначениях. Точкой отсчета при этом служила работа выхода чистой грани (111) W, которая полагалась известной [5] и равной 4.45 эВ.

Другой использованный подход базируется на предположении о справедливости теории [1], согласно которой наклон экспоненциального низкоэнергетического фронта ЭСА должен быть равен

$$S_{TED} = 1.03 \cdot 10^{10} \varphi^{1/2} t(y) / \beta U, \quad (2)$$

где U — анодное напряжение, соответствующее данному спектру. Совместное решение уравнений (1) и (2) (метод сочетания наклонов S_{F-N} и S_{TED} позволяет одновременно получить значения φ и β , не делая никаких дополнительных предположений, характерных для первого подхода.

Значения φ и β для исследованных объектов, рассчитанные тем и другим способом, сведены в таблицу. Если для случая пленки толщиной 0.2 м. с. неизменность фактора β при адсорбции не вызывает сомнений (из-за малости толщины покрытия), то при адсорбции многослойной пленки в принципе можно ожидать некоторой вариации величины β . Однако, как видно из таблицы, метод сочетания наклонов S_{F-N} и S_{TED} показывает, что изменение фактора β (по отношению к чистому W) для гладких пленок не превышает 5 %.

На рис. 1 приведены кривые $R(\epsilon)$ для чистой грани (111) W (1) и для гладких пленок Се толщиной 0.2 (2) и 6 м. с. (3), где при расчете $i_0(\epsilon)$ использовались соответствующие таблице значения φ и β . Хорошо видно, что для чистой грани (111) W характерен экспоненциальный (приблизительно прямая в полулогарифмическом масштабе) рост одномерной ПС при уменьшении энергии вблизи уровня E_F . Аналогичная структура в энергетическом распределении ПС для (111) W была обнаружена и в других работах, выполненных различными методами [3, 5-7], где обсуждался вопрос об объемном или поверхностном происхождении данной особенности. С этой точки зрения интересным представляется тот факт, что фактор $R(\epsilon)$, полученный в настоящей работе для системы (111) W+Ce, $\Theta=0.2$ м. с. (кривая 2 на рис. 1), практически полностью (с точностью до погрешности эксперимента) совпадает с $R(\epsilon)$ для чистой (111) W. Эта ситуация резко отличается от той, которая характерна для поведения энергетической структуры (пик плотности состояний при $\epsilon = -0.56$ эВ) грани (100) W при адсорбции субмонослойных пленок широкого класса веществ [3, 5]. Отсутствие же заметной чувствительности энергетической структуры грани (111) W к адсорбции пленки Се средней толщиной 0.2 м. с. свидетельствует, очевидно, об объемном происхождении указанной структуры в спектре ПС (111) W.

Таким образом, адсорбция на (111) W субмонослойной пленки Се ($\Theta=0.2$ м. с.) приводит лишь к изменению формы внешнего потенциального барьера (уменьшению электронной работы выхода системы), не изменяя при этом спектр ПС вблизи E_F , характерный для чистой (111) W. При дальнейшем увеличении толщины покрытия происходит изменение не только φ , но и энергетического распределения ПС у поверхности. Из рис. 1 видно, что в случае многослойной пленки толщиной 6 м. с. фактор $R(\epsilon)$ практически не содержит структуры, которая была характерна для (111) W. Однако процесс формирования электронной структуры в слое Се на этом не завершается, поскольку в ЭСА трехмерных кристаллитов Се, полученных в результате агломерации вещества в пленке, появляется слабый пик, который не наблюдался для гладких пленок.

Формирование кристаллитов осуществлялось путем прогрева пленок

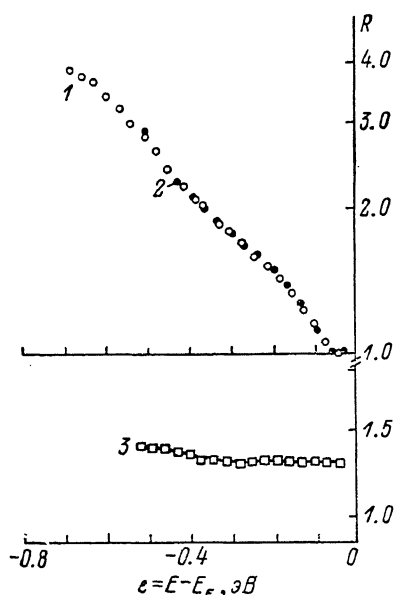


Рис. 1. Кривые $R(\epsilon)$ для гладких пленок Се на (111) W.

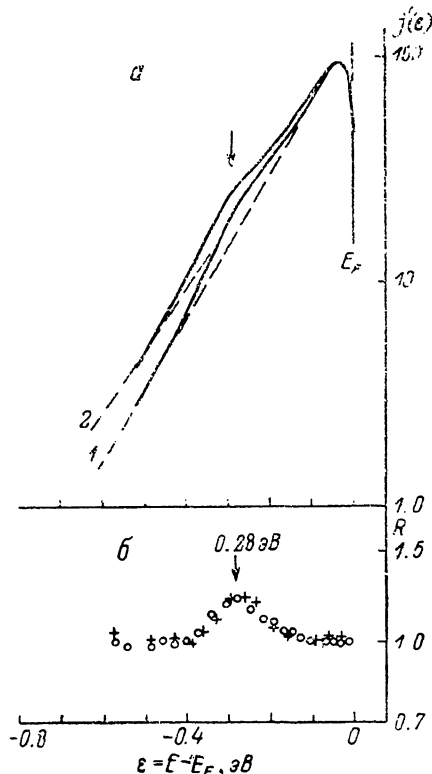


Рис. 2.

Се толщиной до 10 м. с., адсорбированных при $T=300$ К. Было установлено, что росту цериевых кристаллитов на вершине острия способствует включение во время прогрева поля автоионной полярности. Относительно высокие температуры ($\sim 2/3 T$ плавления церия), использовавшиеся в процессе термополевой обработки пленки, дают основание предположить, что сформированные таким образом трехмерные кристаллиты Се обладают упорядоченной структурой. Согласно имеющимся данным по фазовым превращениям в Се [8, 9], наиболее вероятной структурой является устойчивая γ -фаза с ГЦК решеткой.

Из рис. 2, а, где представлены ЭСА для кристаллита Се ($I - U=2200$, $2 - 2470$ В), хорошо видно, что на фоне экспоненциального спада низкоэнергетические фронты распределений имеют отчетливый горб. Ограниченность энергетического интервала, занимаемого упомянутой особенностью, позволяет ввести эффективную величину S_{TED} , характеризующую наклон фронтов ЭСА. Применение для кристаллитов Се метода сочетания наклонов S_{TED} и наклонов S_{F-N} линейных ВАХ приводит к значениям работы выхода, близким к значению φ для гладких многослойных пленок, в то время как усиление геометрического фактора β/β_0 у вершины кристаллитов (по отношению к «гладкой» поверхности острия) составляет

~ 3 (см. таблицу). На основании известных расчетов величины β/β_0 в зависимости от формы выступа [10] можно заключить, что отношение высоты кристаллитов к радиусу кривизны при их вершине близко к единице ($h/r \approx 1$, случай полусферической формы выступа). При этом характерный размер исследованных кристаллитов Се, определенный из зондовых ВАХ (по величине эмиттирующей площади), составляет $r = 150 - 250 \text{ \AA}$. Спектры (рис. 2) соответствуют кристаллиту размером $r \sim 150 \text{ \AA}$.

Особенность в спектре $R(\epsilon)$ для кристаллитов Се воспроизводится при изменении поля (что указывает на справедливость полученных значений ϕ и β) и отображается симметричным пиком с максимумом при $\epsilon = -0.28 \text{ эВ}$ (рис. 2, б). Форму экспериментальных кривых $R(\epsilon)$ можно интерпретировать как результат наложения бесструктурного распределения ПС в зоне проводимости, образованной делокализованными электронами, и пика, расположенного в интервале энергий $-0.4 \text{ эВ} < \epsilon < -0.1 \text{ эВ}$. Малая ширина энергетического интервала, занимаемого данной особенностью, позволяет предположить, что ответственной за ее происхождение может являться узкая подзона, электроны которой имеют характер сильно локализованных вблизи атомных остовов состояний. Эти выводы согласуются с результатами экспериментальных [11] (метод УФЭС) и расчетных [12] работ, где было показано, что аналогичный пик с тем же энергетическим положением (0.28 эВ ниже уровня E_F) характерен для γ -фазы массивного Се и обусловлен $4f$ -электронами. Причем, согласно расчетам [12], положение и форма именно этой особенности в электронном спектре металлического Се должны быть очень чувствительны к распределению ПС в зоне проводимости. Таким образом, результаты настоящей работы позволяют сделать вывод, что в кристаллитах Се размером всего лишь $\sim 150 \text{ \AA}$ уже формируется зонная структура, характерная для массивного вещества.

Список литературы

- [1] Young R. D. // Phys. Rev. 1959. V. 113. N 1. P. 110—114.
- [2] Penn D. R. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 2. P. 849—853.
- [3] Иванов В. А., Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 3. С. 664—668.
- [4] Кирсанова Т. С., Тумарева Т. А., Климин А. А., Миринцов Е. П. // Поверхность. 1987. № 8. С. 141—144.
- [5] Gadzuk J. W., Plumer E. W. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. N 3. P. 487—548.
- [6] Venus D., Lee M. J. G. // Rev. Sci. Instrum. 1985. V. 56. N 6. P. 1206—1211.
- [7] Christensen N. E., Feuerbacher B. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 6. P. 2349—2390.
- [8] Gschneidner K. A., Elliott R. O., McDonald R. R. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V. 23. P. 555—566.
- [9] Закревский И. Г., Кокорин В. В., Черненко В. А. // ФММ. 1986. Т. 62. № 5. С. 939—943.
- [10] Latham R. V. High voltage vacuum insulation. Academic Press, 1981. 245 p.
- [11] Patthey E., Delley B., Schneider W. D., Baer Y. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. N 14. P. 1518—1521.
- [12] Sakuma A., Kuramoto Y., Watanabe T. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N. 4. P. 2231—2237.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 октября 1988 г.